

Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

542341

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/065454 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 64/06,  
64/24, 64/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000086

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Januar 2004 (09.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 02 088.8 21. Januar 2003 (21.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEHRMANN,  
Rolf [DE/DE]; Scheiblerstr. 101, 47800 Krefeld (DE).  
HEUER, Helmut-Werner [DE/DE]; Kastanienstr. 7,  
47829 Krefeld (DE). SCHULTZ, Claus-Ludolf [DE/DE];  
Dahlerdyk 116 B, 47803 Krefeld (DE). KRICHELDORF,  
Hans-R. [DE/DE]; Bundesstr. 45, 20146 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CYCLIC POLYCARBONATES AND COPOLYCARBONATES, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: CYCLISCHE POLYCARBONATE UND COPOLYCARBONATE, IHRE HERSTELLUNG UND VERWEN-  
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to cyclic polycarbonates and copolycarbonates, methods for the production thereof, the use  
thereof for manufacturing certain products, and the products obtained therefrom.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate, Verfahren zu  
deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung bestimmter Produkte sowie die daraus erhältlichen Produkte.

WO 2004/065454 A1

## Cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate, ihre Herstellung und Verwendung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung bestimmter Produkte sowie die daraus erhältlichen Produkte.

Aromatische Polycarbonate gehören zur Gruppe der technischen Thermoplaste. Sie zeichnen sich durch die Kombination der technologisch wichtigen Eigenschaften Transparenz, Wärmeformbeständigkeit und Zähigkeit aus.

Zur Gewinnung hochmolekularer linearer Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren werden im Zweiphasengemisch die Alkalisalze von Bisphenolen mit Phosgen umgesetzt. Das Molekulargewicht kann durch die Menge an Monophenolen gesteuert werden. Bei diesen Umsetzungen entstehen praktisch ausschließlich lineare Polymere. Dies kann durch Endgruppenanalyse nachgewiesen werden.

Zur Herstellung von linearen Polycarbonaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren sei beispielhaft auf H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 S. 33 ff. und auf Polymer Reviews, Vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, Kap. VIII, S. 325 verwiesen.

In EP-A 0 827 948 ist ein Verfahren beschrieben, in dem ausgehend von Gemischen spezieller Bischlorkohlensäureester Gemische cyclischer Polycarbonate erhalten werden können. In der Publikation von D. J. Brunelle, Polymer International 37 (1995) 179-186 wird beschrieben, wie durch Hydrolyse/Kondensationsreaktionen

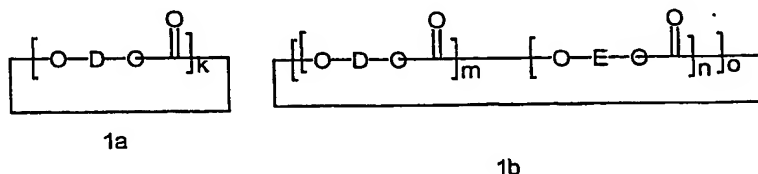
von aromatischen Bischlorformiaten cyclische oligomere Carbonate hergestellt werden können.

Cyclische Polycarbonate sind wegen ihrer im Vergleich zu linearen Polycarbonaten besseren Fließfähigkeit besonders für Anwendungen von Interesse, bei denen gutes Fließen der Polymerschmelze erwünscht ist, d. h. zum Beispiel beim Spritzgießen komplexer Strukturen.

Die im Stand der Technik vorbeschriebenen cyclischen Polycarbonate bzw. deren Herstellungsverfahren sind jedoch bezüglich ihrer Herstellung unbefriedigend bzw. haben den Nachteil, dass sie nicht in einem Schritt gewonnen werden können. Es werden erst Bischlorameisensäureester synthetisiert, die dann in einem separaten Syntheseschritt als Edukte verwendet werden.

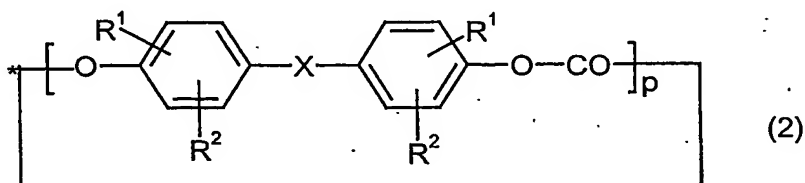
Es bestand daher die Aufgabe, cyclische Polycarbonate und Verfahren zu deren Herstellung verfügbar zu machen, welche diese Nachteile vermeiden. Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die erfindungsgemäßen Polycarbonate bzw. Herstellungsverfahren gelöst, bei dem in einem Schritt, ausgehend von Bisphenolen ohne Herstellung bzw. Isolation von Bischlorameisensäureestern cyclische Polycarbonate bzw. Copolycarbonate gewonnen werden können.

Gegenstand der Erfindung sind cyclische Polycarbonate bzw. Copolycarbonate der allgemeinen Formeln (1a) und (1b),



worin der Rest O-D-O bzw. O-E-O für beliebige Diphenolatreste steht, in denen -D- und -E- ein aromatischer Rest mit 6 bis 40 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische oder kondensierte, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende aromatische

Kerne enthalten kann und gegebenenfalls mit  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylresten oder Halogen substituiert ist und aliphatische Reste, cycloaliphatische Reste, aromatische Kerne oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann und in denen  $k$  für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 2 und 2000 besonders bevorzugt zwischen 2 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 2 und 300 steht,  $m$ ,  $n$  und  $o$  jeweils unabhängig voneinander für Zahlen zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 1 und 2000 besonders bevorzugt zwischen 1 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 300 stehen.



Bevorzugte Struktureinheiten der erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate und Copolycarbonate leiten sich von allgemeinen Strukturen der Formel (2) ab, wobei die Klammer die zugrunde liegenden Diphenolatreste beschreibt, in denen  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander für H, lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{18}$  Alkyl- oder Alkoxyreste, Halogen wie Cl oder Br oder für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest, bevorzugt für H oder lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl-, besonders bevorzugt für H oder  $C_1$ - $C_8$  Alkylreste und ganz besonders bevorzugt für H oder Methyl stehen,

$X$  für eine Einfachbindung, einen  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylen-,  $C_2$ - bis  $C_5$ -Alkyliden-,  $C_5$ - bis  $C_6$ -Cycloalkylidenrest, der mit  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl- oder Ethylresten substituiert sein kann, oder einen  $C_6$ - bis  $C_{12}$ -Arylenrest, der gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht, wobei  $p$  für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 2 und 2000 besonders bevorzugt zwischen 2 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 500 und insbesondere zwischen 2 und 300 steht.

Besonders bevorzugt leiten sich die Diphenolatreste in den Formeln (1a und b) und (2) von den im folgenden noch genannten, geeigneten Diphenolen ab.

Beispielhaft werden für die Diphenole, die der allgemeinen Formel (2) zugrundeliegen, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxybiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen, und auch  $\alpha,\omega$ -Bis-(hydroxyphenyl)-polysiloxane genannt.

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-*p*-diisopropylbenzol, 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind beispielsweise 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

Ganz besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M) und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

Die Diphenole können sowohl allein als auch im Gemisch miteinander verwendet werden; es sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate einbezogen. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. H. J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5. Ed., Vol. 19, p. 348).

Es können auch geringe Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0.05 und 2.0 mol-%, bezogen auf die Mole eingesetzter Diphenole, an tri- oder multifunktionellen Verbindungen, insbesondere solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen als sogenannte Verzweiger, mitverwandt werden. Dadurch ergeben sich selbstverständlich Abweichungen von den idealisierten und nur beispielhaft angeführten Formeln (1) und (2), da es dann zu verzweigenden Strukturen kommt.

Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-[4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl]-orthoterephthalsäureester, Tetra-[4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy]-methan, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan und 1,4-Bis-(4',4''-dihydroxytriphenyl)-methylbenzol.

Weitere mögliche Verzweiger sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung cyclischer Polycarbonate und Copolycarbonate der Formeln (1a) und (1b) dadurch gekennzeichnet, dass Bisphenole in wässriger alkalischer Lösung gelöst werden und gleichzeitig mit einer gegebenenfalls in einem Lösemittel gelösten Carbonatquelle in ein Zweiphasengemisch aus wässriger alkalischer Lösung einem organischen Lösemittel und einem Katalysator, bevorzugt einer Aminverbindung, unter Rühren getropft werden.

Die Bisphenole werden in wässriger alkalischer Lösung in Konzentrationen von 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 12 Gew.-% besonders bevorzugt 0,08 bis 10 Gew.-% und ganz besonders 0,08 bis 8 Gew.-% gelöst.

Der Begriff "wässrige alkalische Lösung" steht im Kontext dieser Erfindung, sowohl als Lösungsmittel für die Bisphenole als auch als Bestandteil des vorgelegten Zweiphasengemisches für eine Lösung bestehend aus Wasser, in dem mindestens ein basisches Alkali- oder Erdalkalimetallsalz gelöst ist. Bevorzugt sind Hydroxide, insbesondere Natrium- und/oder Kaliumhydroxide. Die Konzentration der Salze ist dabei grundsätzlich beliebig liegt aber bevorzugt zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 18 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere ganz besonders bevorzugt zwischen 0,2 bis 12 Gew.-%.

Bei der Verwendung von Phosgen als Carbonatquelle beträgt das Volumenverhältnis wässrige alkalische Lösung zu organischem Lösemittel 5:95 bis 95:5 bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 30:70 bis 70:30 und ganz besonders bevorzugt 40:60 bis 60:40. Das Molverhältnis Bisphenol zu Phosgen ist kleiner als 1:10, bevorzugt kleiner als 1:6 besonders bevorzugt kleiner als 1:4 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 1:3. Die Konzentration der erfindungsgemäßen cyclischen

Polycarbonate und Copolycarbonate in der organischen Phase beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,7 bis 8 Gew.-%.

Die Konzentration der Aminverbindung beträgt bezogen auf die eingesetzte Bisphenolmenge 0,1 bis 10 mol-%, bevorzugt 0,2 bis 8 mol-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 6 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 5 mol-%.

Bei Verwendung von Phosgen und Diphosgen sind auch Tetraalkylammoniumsalze als Katalysatoren geeignet, die geeigneten Mengen an Diphosgen berechnen sich dann entsprechend den Äquivalenten zum Phosgen.

Bei Verwendung von Triphosgen ist Tetraphenylphosphoniumchlorid als Katalysator besonders geeignet, die geeigneten Mengen an Triphosgen berechnen sich dann entsprechend den Äquivalenten zum Phosgen.

Unter Bisphenolen sind die oben genannten Diphenole, unter Umständen mit Anteilen der oben genannten Verzweiger, zu verstehen. Bei der Carbonatquelle handelt es sich um Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen, bevorzugt um Phosgen. Für den Fall, dass Phosgen eingesetzt wird, kann gegebenenfalls auf ein Lösemittel verzichtet und das Phosgen direkt in das Reaktionsgemisch eingeleitet werden.

Als Katalysator können tertiäre Amine wie Triethylamin oder N-Alkylpiperidine eingesetzt werden. Als Katalysatoren geeignet sind Trialkylamine und 4-(Dimethylamino)pyridin. Besonders geeignet sind Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, und N-Propylpiperidin. Dabei sind geringe Mengen an Katalysator für die Cyclisierung vorteilhaft und zwar 0,2-25 mol-%, besonders 0,5-5 mol-%, ganz besonders 0,8-3 mol-% (rel. zur Menge der Diphenole).



Als organisches Lösemittel kommen halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid und/oder Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol oder Gemische davon in Frage.

Die Reaktionstemperatur kann  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$  betragen, bevorzugt  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$  besonders bevorzugt  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  und ganz besonders bevorzugt  $5^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  betragen.

Die Molekulargewichte  $M_w$  der erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate und Copolycarbonate liegen im Bereich von 600 bis 1000000 g/mol, bevorzugt zwischen 600 und 500000 g/mol besonders bevorzugt zwischen 600 und 250000 g/mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 600 und 120000 g/mol und insbesondere zwischen 600 und 80000 g/mol (bestimmt mittels GPC und Polycarbonateichung).

Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, welche von den unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt bzw. vorzugsweise etc. genannten Parametern, Verbindungen, Definitionen und Erläuterungen Gebrauch machen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Definitionen, Parameter, Verbindungen und Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden.

Die erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate und Copolycarbonate können in bekannter Weise aufgearbeitet und zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrusion oder Spritzguss.

Den erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonaten und Copolycarbonaten können noch andere aromatische Polycarbonate und/oder andere aromatische

Polyestercarbonate und/oder andere aromatische Polyester in bekannter Weise zugemischt werden.

Den erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonaten und Copolycarbonaten können noch die für diese Thermoplasten üblichen Additive wie Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antistatika und Pigmente in den üblichen Mengen zugesetzt werden; gegebenenfalls können das Entformungsverhalten, das Fließverhalten, und/oder die Flammwidrigkeit noch durch Zusatz externer Entformungsmittel, Fließmittel, und/oder Flammschutzmittel verbessert werden (z.B. Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, -niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen, Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern, Pigmente und deren Kombination. Solche Verbindungen werden z. B. in WO 99/55772, S. 15 – 25, und in den entsprechenden Kapiteln des "Plastics Additives Handbook" , ed. Hans Zweifel, 5<sup>th</sup> Edition 2000, Hanser Publishers, Munich. beschrieben).

Die erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate und Copolycarbonate, gegebenenfalls in Abmischung mit anderen Thermoplasten und/oder üblichen Additiven, können zu beliebigen Formkörpern/Extrudaten verarbeitet überall dort eingesetzt werden, wo bereits bekannte Polycarbonate, Polyestercarbonate und Polyester eingesetzt werden. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils eignen sie sich insbesondere als Substratmaterialien für optische Datenspeicher wie z.B. CD, CD-R, DVD, oder DVD-R, sind aber auch beispielsweise als Folien im Elektrosektor als Formteile im Fahrzeugbau und als Platten für Abdeckungen im Sicherheitsbereich einsetzbar. Weitere mögliche Anwendungen der erfindungsgemäßen Polycarbonate sind:

1. Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen.
2. Herstellung von Folien, insbesondere Skifolien.

3. Herstellung von Blaskörpern (siehe beispielsweise US-Patent 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 Gallon Wasserflaschen.
4. Herstellung von lichtdurchlässigen Platten, insbesondere von Hohlkammerplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen.
5. Herstellung optischer Datenspeicher.
6. Zur Herstellung von Ampelgehäusen oder Verkehrsschildern.
7. Zur Herstellung von Schaumstoffen (siehe beispielsweise DE-B 1 031 507).
8. Zur Herstellung von Fäden und Drähten (siehe beispielsweise DE-B 1 137 167 und DE-A 1 785 137).
9. Als transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Glasfasern für lichttechnische Zwecke (siehe beispielsweise DE-A 1 554 020).
10. Als transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Bariumsulfat, Titandioxid und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylatkautschuken (EP-A 634 445, EP-A 269324) zur Herstellung von lichtdurchlässigen und lichtstreuenden Formteilen.
11. Zur Herstellung von Präzisionsspritzgussteilchen, wie beispielsweise Linsenhalterungen. Hierzu verwendet man Polycarbonate mit einem Gehalt an Glasfasern, die gegebenenfalls zusätzlich etwa 1 - 10 Gew.-%  $\text{MoS}_2$ , bezogen auf Gesamtgewicht, enthalten.
12. Zur Herstellung optischer Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (siehe beispielsweise DE-A 2 701 173).
13. Als Lichtübertragungsträger, insbesondere als Lichtleiterkabel (siehe beispielsweise EP-A 0 089 801).
14. Als Elektroisolierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse sowie Steckverbinder.
15. Herstellung von Mobiltelefongehäusen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Parfüm, Rasierwasser und Hautschweiß.
16. Network interface devices
17. Als Trägermaterial für organische Fotoleiter.

18. Zur Herstellung von Leuchten, z. B. Scheinwerferlampen, als sogenannte "head-lamps", Streulichtscheiben oder innere Linsen.
19. Für medizinische Anwendungen, z.B. Oxygenatoren, Dialysatoren.
20. Für Lebensmittelanwendungen, wie z. B. Flaschen, Geschirr und Schokoladenformen.
21. Für Anwendungen im Automobilbereich, wo Kontakt zu Kraftstoffen und Schmiermitteln auftreten kann, wie beispielsweise Stoßfänger gegebenenfalls in Form geeigneter Blends mit ABS oder geeigneten Kautschuken.
22. Für Sportartikel, wie z. B. Slalomstangen oder Skischuhschnallen.
23. Für Haushaltsartikel, wie z. B. Küchenspülen und Briefkastengehäuse.
24. Für Gehäuse, wie z. B. Elektrovertilerschränke.
25. Gehäuse für Elektrozahnbürsten und Föngehäuse
26. Transparente Waschmaschinen – Bullaugen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber der Waschlösung.
27. Schutzbrillen, optische Korrekturbrillen.
28. Lampenabdeckungen für Kücheneinrichtungen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Küchendunst insbesondere Öldämpfen.
29. Verpackungsfolien für Arzneimittel.
30. Chip-Boxen und Chip-Träger
31. Für sonstige Anwendungen, wie z. B. Stallmasttüren oder Tierkäfige.

Die Formkörper und Extrudate aus den erfindungsgemäßen Polymeren sind ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung.

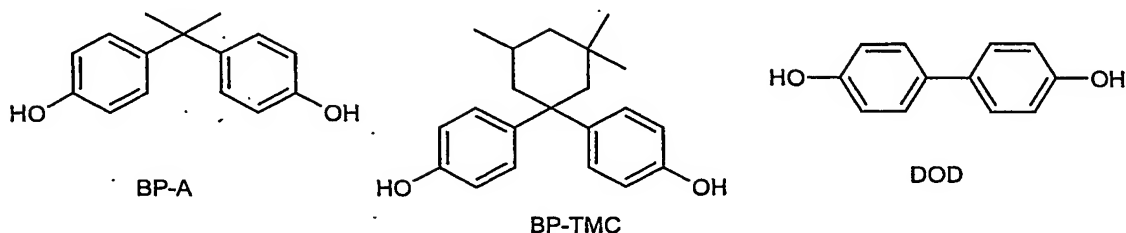
Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung illustrieren ohne sie jedoch einzuschränken.

**Beispiele:**Beispiel 1

27,4 g (120 mmol) Bisphenol A und 28,8 g (720 mmol) NaOH werden in 1000 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren gleichzeitig mit 23,74 g (240 mmol) Phosgen zu einem Gemisch bestehend aus 1400 ml Dichlormethan, 2,4 g (40 mmol) NaOH, 400 ml Wasser und 3,04 g (3 mmol) Triethylamin gegeben. Dabei wird die Temperatur durch gelegentliches Kühlen zwischen 19 und 21°C gehalten. Die Zutropfzeit beträgt etwa 1 Stunde. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, zunächst mit verdünnter Phosphorsäure gewaschen und dann mit Wasser neutral gestellt. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wird die organische Phase im Vakuum eingeeengt und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Ausbeute: 22,31 g.

Ein Teil wurde in Methylenchlorid gelöst und mit Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C über Nacht getrocknet. Mittels MALDI-TOF wurden ausschließlich BPA-Polycarbonat-Cyclen (als Li-Addukte) nachgewiesen. U. a. wurden folgende Molmassen detektiert: 769, 1023, 1277 und 1531 g/mol.

Auf analoge Weise wurden cyclische Copolycarbonate aus folgenden Bisphenolen hergestellt:



Zur Herstellung der cyclischen Copolycarbonate wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengenverhältnisse (mol-%) eingesetzt:

	BP-A	BP-TMC	DOD
Beisp. 2	65	35	--
Beisp. 3	70	--	30

Die resultierenden Produkte wurden mittels MALDI-TOF untersucht. In Beispiel 2 treten u. a. Cyclen der Massen 1269, 1360 und 1442 auf, bei denen sich um cyclische Copolycarbonate aus BPA und BP-TMC mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen handelt. In Beispiel 3 treten u. a. Cyclen der Massen 1618, 1660, 1701 und 1744 auf, bei denen es sich um cyclische Copolycarbonate aus BPA und DOD mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen handelt.

#### Beispiel 4

Synthesen cyclischer Polycarbonate mittels Diphosgen und Triethylamin als Katalysator

Eine Lösung von Bisphenol-A (20 mmol) und NaOH (120 mmol) in 200 mL Wasser sowie eine Lösung von Diphosgen (20 mmol) in trockenem Dichlormethan (200 mL) werden unter schnellem Rühren zu einem Gemisch aus 50 mL Wasser (enthält 1 mmol NaOH) und 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (enthält 0.5 mmol Triethylamin) getropft. Dieses

Zutropfen soll ca. 1 h in Anspruch nehmen und die Temperatur wird durch gelegentliches Kühlen mit kaltem Wasser im Bereich 19-21°C gehalten. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und mit wenig Natriumsulfat getrocknet. Dann wird die organische Phase im Vakuum eingengt und das Produkt mit Methanol gefällt. Ausbeute 60-75 %. Die Ausbeute ist abhängig von der Art der Phasentrennung bei den Waschvorgängen und der Menge des Natriumsulfats.

Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigt bis zur Messgrenze bei 18 kDa die Peaks von Cyclen. Unterhalb von 3 kDa erscheinen lediglich winzige Peaks von linearen Ketten mit zwei OH-Endgruppen. Die Menge von 2.5 mol-% Triethylamin relativ zu Bisphenol-A wurde als Optimum für die Cyclenbildung ermittelt.

#### Beispiel 5

Synthese cyclischer Polycarbonate mittels Diphosgen und Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA-Cl) als Katalysator

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 2, jedoch wird eine Lösung von Bisphenol-A (20 mmol) TEBA-Cl (12 mmol) und NaOH (132 mmol) in 200 mL Wasser zugetropft. Unter Rühren werden 10 mmol TEBA-Cl in 50 mL Wasser statt Triethylamin vorgelegt. Ausbeute 61%, inhärente Viskosität = 2.72 dL/g (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### Beispiel 6

Synthese cyclischer Polycarbonate mit Triphosgen und Triethylamin als Katalysator

Eine Lösung von Bisphenol-A (21 mmol) und NaOH (125 mmol) in 150 mL Wasser sowie eine Lösung von Triphosgen (14 mmol) in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) werden gleichzeitig unter kräftigem Rühren zu einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100

mL), Wasser (100 mL) und Triethylamin (10 mmol) getropft. Das Zutropfen dauert 1 h, wobei die Temperatur im Bereich 19-21°C gehalten wird. Schließlich wird das Reaktionsgemisch wie im Beispiel 1) aufgearbeitet. Ausbeute 71 %, inhärente Viskosität = 0.45 dL/g Im MALDI-TOF Massenspektrum sind (unabhängig von der Katalysatormenge) bis zum technischen Limit bei ca. 18 kDa nur Massenpeaks von Cyclen zu sehen.

#### Beispiel 7

Synthesen cyclischer Polycarbonate mittels Diphosgen und Triethylamin als Katalysator

Eine Lösung von Bisphenol-A (20 mmol) und NaOH (120 mmol) in 200 mL Wasser sowie eine Lösung von Diphosgen (20 mmol) in tr. Dichlormethan (200 mL) werden unter schnellem Rühren zu einem Gemisch aus 50 mL Wasser (enthält 1 mmol NaOH) und 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (enthält 0.5 mmol Triethylamin) getropft. Dieses Zutropfen soll ca. 1 h in Anspruch nehmen und die Temperatur wird durch gelegentliches Kühlen mit kaltem Wasser im Bereich 19-21°C gehalten. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und mit wenig Natriumsulfat getrocknet. Dann wird die organische Phase im Vakuum eingeeengt und das Produkt mit Methanol gefällt. Ausbeute 60-75 %. Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigt bis zur Messgrenze bei 18 kDa nur die Peaks von Cyclen.

#### Beispiel 8

Synthese cyclischer Polycarbonate mittels Diphosgen und Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA-Cl) als Katalysator

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 2, jedoch wird eine Lösung von Bisphenol-A (20 mmol) TEBA-Chlorid (12 mmol) und NaOH (132 mmol) in 200



mL Wasser zugetropft. Unter Rühren werden 10 mmol TEBA-Cl in 50 mL Wasser statt Triethylamin vorgelegt. Ausbeute 61 %, inhärente Viskosität = 2.72 dL/g (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

#### Beispiel 9

Synthese cyclischer Polycarbonate mit Triphosgen und Triethylamin als Katalysator

Eine Lösung von Bisphenol-A (21 mmol) und NaOH (125 mmol) in 150 mL Wasser sowie eine Lösung von Triphosgen (14 mmol) in tr.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) werden gleichzeitig unter kräftigem Rühren zu einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL), Wasser (100 mL) und Triethylamin (10 mmol) getropft. Das Zutropfen soll ca. 1 h dauern, wobei die Temperatur im Bereich 19-21°C gehalten wird. Schließlich wird das Reaktionsgemisch wie im Beispiel 1) aufgearbeitet. Ausbeute 71 %, inhärente Viskosität = 0.45 dL/g. Im MALDI-TOF Massenspektrum sind (unabhängig von der Katalysatormenge) bis zum technischen Limit bei ca. 18 kDa nur Massenpeaks von Cyclen zu sehen.

#### Beispiel 10

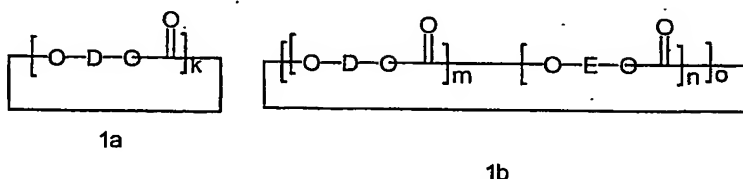
Synthese cyclischer Polycarbonate mittels Triphosgen und Tetraphenylphosphoniumchlorid ( $\text{Ph}_4\text{PCl}$ )

Bisphenol-A (24 mmol) und NaOH (140 mmol) werden in 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf +4/+5°C gekühlt. Ferner, wird eine Lösung von Triphosgen (14 mmol) in tr.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) auf +4/+5°C gekühlt.  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  (12 mmol) werden dann zur NaOH Lösung gegeben und beide Lösungen werden unter Kühlung mit Eis mittels eines "highspeed-Rührer" gemischt. Nach 10 min wird ein normaler Flügelrührer eingesetzt und noch 50 min ohne Kühlung weitergerührt. Danach wird der Ansatz wie im Beispiel 1) aufgearbeitet. Ausbeute 73 %, inhärente Viskosität = 0.76 dL/g.

Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigt nur geringe Mengen linearer Ketten und weit überwiegend Cyclen.

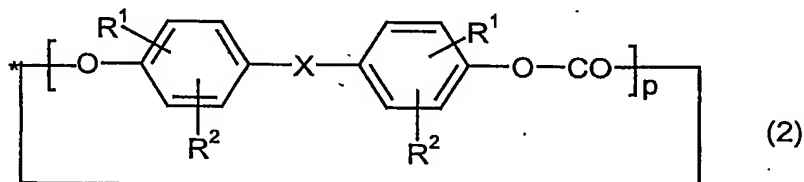
Patentansprüche

1. Cyclische Polycarbonate bzw. Copolycarbonate der allgemeinen Formeln (1a) und (1b),



worin der Rest O-D-O bzw. O-E-O für beliebige Diphenolatreste steht, in denen -D- und -E- ein aromatischer Rest mit 6 bis 40 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische oder kondensierte, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende aromatische Kerne enthält und gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten oder Halogen substituiert ist und aliphatische Reste, cycloaliphatische Reste, aromatische Kerne oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann, wobei k für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000 steht und m, n und o jeweils unabhängig von einander für Zahlen zwischen 1 und 4000 stehen.

2. Cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der allgemeinen Formel (2)



in welcher

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für H, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl- oder Alkoxy-, Halogen wie Cl oder Br oder für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest, X für eine Einfachbindung, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyliden-,

C<sub>5</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylidenrest, der mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert sein kann, oder einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylenrest; der gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht und p für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000 steht.

3. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonate und Copolycarbonate gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Diphenole in wässriger alkalischer Lösung gelöst werden und gleichzeitig mit einer gegebenenfalls in einem Lösemittel gelöste Carbonatquelle in ein Zweiphasengemisch aus einer wässrigen alkalischen Lösung, einem organischen Lösemittel und einem Katalysator unter Rühren getropft werden.
4. Verwendung der Polycarbonate gemäß Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von Produkten im Extrusions- und Spritzgussverfahren.
5. Produkte enthaltend die Polycarbonate gemäß Ansprüchen 1 und 2 .

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G64/06 C08G64/24 C08G64/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KRICHELDORF H.R. ET AL: "Cyclic polycarbonates by hydrolytic polycondensation of bisphenol-A bischloroformate" MACROMOL. RAPID COMMUN., vol. 23, no. 14, 2002, pages 803-808, XP002277767 Scheme 1 example 8; table 1 figures 3,4 page 806, right-hand column, paragraph 2	1,2
X	EP 0 953 605 A (TEIJIN LTD) 3 November 1999 (1999-11-03) paragraphs '0041!, '0042!, '0052!, '0054!, '0059!-'0062!, '0080!; tables 1,2 --- -/-	1,2,4,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohner, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PC 2004/000086

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BRUNELLE D J: "RECENT ADVANCES IN THE CHEMISTRY OF AROMATIC CYCLIC OLIGOMERS" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR SYMPOSIA, HUTHIG UND WEPF VERLAG. BASEL, CH, vol. 64, 1 December 1992 (1992-12-01), pages 65-74, XP000334554 figures 1,2; tables 1,2	1,2
X	WO 01/05869 A (BAYER AG ;CHEN YUN (DE); EBERT WOLFGANG (DE); KOEHLER BURKHARD (DE) 25 January 2001 (2001-01-25) claim 3; example 2	1,2
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUO, SHIGERU ET AL: "Bisnaphthyl-derived polycarbonates and their manufacture" retrieved from STN Database accession no. 121:84306 CA XP002277769 abstract -& JP 06 025400 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN) 1 February 1994 (1994-02-01)	1-3
X	US 6 156 871 A (PIELARTZIK HARALD ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) column 7, line 66 -column 8, line 12; claim 5; example 2 column 8, line 51 - line 54; example 4	1,2,4,5
X	KRICHELDORF H.R. ET AL: "Synthesis and characterisation of cyclic poly(bisphenol A carbonate)s by interfacial polycondensation of bisphenol-A with diphosgene" MACROMOL. CHEM. PHYS., vol. 204, no. 11, 2003, pages 1398-1405, XP002277768 the whole document	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/JP2004/000086

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0953605	A	03-11-1999	EP 0953605 A2	03-11-1999
			JP 2000026716 A	25-01-2000
			TW 424240 B	01-03-2001
			US 6103856 A	15-08-2000
WO 0105869	A	25-01-2001	DE 19962016 A1	25-01-2001
			AU 5982800 A	05-02-2001
			BR 0012547 A	09-04-2002
			CN 1134480 B	14-01-2004
			DE 50004012 D1	13-11-2003
			WO 0105869 A1	25-01-2001
			EP 1203043 A1	08-05-2002
			JP 2003505548 T	12-02-2003
			US 6590058 B1	08-07-2003
JP 6025400	A	01-02-1994	NONE	
US 6156871	A	05-12-2000	DE 19636539 A1	12-03-1998
			DE 59705361 D1	20-12-2001
			EP 0827948 A1	11-03-1998
			ES 2167655 T3	16-05-2002
			JP 10101623 A	21-04-1998

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G64/06 C08G64/24 C08G64/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	KRICHELDORF H.R. ET AL: "Cyclic polycarbonates by hydrolytic polycondensation of bisphenol-A bischloroformate" MACROMOL. RAPID COMMUN., Bd. 23, Nr. 14, 2002, Seiten 803-808, XP002277767 Scheme 1 Beispiel 8; Tabelle 1 Abbildungen 3,4 Seite 806, rechte Spalte, Absatz 2	1,2
X	EP 0 953 605 A (TEIJIN LTD) 3. November 1999 (1999-11-03) Absätze '0041!,'0042!,'0052!,'0054!,'0059!-'0062!, '0080!; Tabellen 1,2 --- -/--	1,2,4,5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* &amp; \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohner, P



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BRUNELLE D J: "RECENT ADVANCES IN THE CHEMISTRY OF AROMATIC CYCLIC OLIGOMERS" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR SYMPOSIA, HUTHIG UND WEPF VERLAG. BASEL, CH, Bd. 64, 1. Dezember 1992 (1992-12-01), Seiten 65-74, XP000334554 Abbildungen 1,2; Tabellen 1,2 ---	1,2
X	WO 01/05869 A (BAYER AG ;CHEN YUN (DE); EBERT WOLFGANG (DE); KOEHLER BURKHARD (DE) 25. Januar 2001 (2001-01-25) Anspruch 3; Beispiel 2 ---	1,2
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUO, SHIGERU ET AL: "Bisnaphthyl-derived polycarbonates and their manufacture" retrieved from STN Database accession no. 121:84306 CA XP002277769 Zusammenfassung -& JP 06 025400 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN) 1. Februar 1994 (1994-02-01) ---	1-3
X	US 6 156 871 A (PIELARTZIK HARALD ET AL) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 7, Zeile 66 -Spalte 8, Zeile 12; Anspruch 5; Beispiel 2 Spalte 8, Zeile 51 - Zeile 54; Beispiel 4 ---	1,2,4,5
X	KRICHELDORF H.R. ET AL: "Synthesis and characterisation of cyclic poly(bisphenol A carbonate)s by interfacial polycondensation of bisphenol-A with diphosgene" MACROMOL. CHEM. PHYS., Bd. 204, Nr. 11, 2003, Seiten 1398-1405, XP002277768 das ganze Dokument -----	1-3

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/2004/000086

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0953605	A	03-11-1999	EP 0953605 A2	03-11-1999
			JP 2000026716 A	25-01-2000
			TW 424240 B	01-03-2001
			US 6103856 A	15-08-2000
WO 0105869	A	25-01-2001	DE 19962016 A1	25-01-2001
			AU 5982800 A	05-02-2001
			BR 0012547 A	09-04-2002
			CN 1134480 B	14-01-2004
			DE 50004012 D1	13-11-2003
			WO 0105869 A1	25-01-2001
			EP 1203043 A1	08-05-2002
			JP 2003505548 T	12-02-2003
			US 6590058 B1	08-07-2003
JP 6025400	A	01-02-1994	KEINE	
US 6156871	A	05-12-2000	DE 19636539 A1	12-03-1998
			DE 59705361 D1	20-12-2001
			EP 0827948 A1	11-03-1998
			ES 2167655 T3	16-05-2002
			JP 10101623 A	21-04-1998